



⑨ 日本国特許庁  
公開特許公報

①特開昭 48-89932  
④公開日 昭48.(1973)1124  
②特願昭 47-20565  
③出願日 昭47.(1972)3.1  
審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号 ⑤日本分類

7132 47 23 D12  
6540 47 48 B0  
7265 46 116 B0

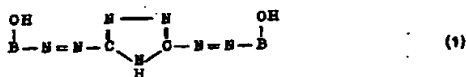
昭和47年3月1日  
特許庁長官 井土 久 殿

1 発明の名称  
新規な金属含有アゾ染料の製造法  
2 発明者  
住 所 東京都港区芝罘2番地1  
住士化学工業株式会社  
氏 名 菅 原 隆  
(ほか2名)

3 特許出願人  
郵便番号 105-91  
住 所 東京都港区芝罘2番地1  
名 称 (531) 住士化学工業株式会社  
代表者 取締役社長 菅 原 隆  
電 話 502-0171  
方式 特許庁  
47.3.1

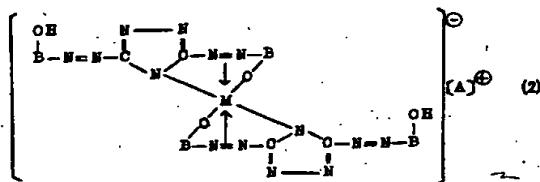
明 細 書

1 発明の名称  
新規な金属含有アゾ染料の製造法  
2 特許請求の範囲  
一般式(1)



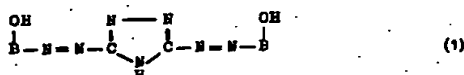
(式中Bは該水酸基の隣接位置でカップリングするベンゾール系、ナフタリン系およびピラズロン系、カップリング成分の残基を被わす。)

で被わされるジスアゾ染料を金属化するか、金属化後さらにアンモニア、脂肪族アミン、脂環族アミン、異節環状アミンを作用させるか、あるいはジスアゾ染料(1)に上記各種アミンの存在下で金属付与剤を作用させることを特徴とする。一般式(2)

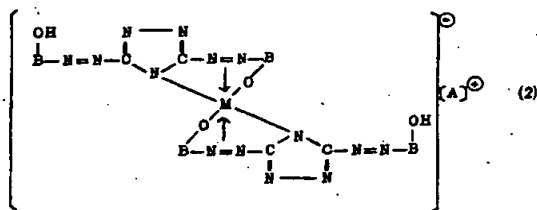


(式中Mはクロムまたはコバルト原子、(A)<sup>+</sup>はプロトン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、脂肪族アンモニウムイオン、脂環状アンモニウムイオンまたは異節環状アンモニウムイオンを被わし、Bは上記で定義したカップリング成分残基を被わす。)で被わされる新規な金属含有アゾ染料の製造法。

3 発明の詳細な説明  
本発明は新規な金属含有アゾ染料の製造法に関する。さらに詳細には本発明は一般式(1)



(式中Bは該水酸基の隣接位置でカップリングするベンゾール系、ナフタリン系およびピラゾロン系カップリング成分の残基を表わす。)で表わされるジスアゾ染料をクロムまたはコバルト付与剤で処理して金属化するが、金属化後さらにアンモニア、脂肪族アミン、脂環族アミン、具筋環状アミンを作用することによつて、あるいは(1)式のジスアゾ染料を水または有機溶媒中で上述した各種アミンの存在下に金属付与剤で処理することによつて、次の一般式(2)



(式中Mはクロムまたはコバルト原子、 $[A]^+$ はプロトン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、

-3-スルホン酸ソーダ(ベンゾイルJ酸)、1-(2'5'-ジスルホフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(4'-スルホフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、ジエチル- $\alpha$ -アミノフェノール、ジブチル- $\alpha$ -アミノフェノール、 $\alpha$ -クレゾール、 $\beta$ -ナフトール、6-ブチル- $\beta$ -ナフトール、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2'5'-ジクロロフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(3'-メチルフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン等が挙げられる。

次に行なわれる金属化処理は公知の方法で行なうことができる。例えばクロム化処理は、このジスアゾ染料(1)がスルホン酸基、カルボン酸基などのイオン化性置換基を有するときは水溶液中で、イオン化性置換基を有しない場合は水に比較的難溶性であるから有機溶媒例えばジメチルホルムアミド溶液中で、3価のクロム塩、例えば4酸クロムまたは酢酸クロムで処理することにより都合よく行なうことができる。またコバルト化は弱酸性

特開昭48-89932(2)

脂肪族アンモニウムイオン、脂環族アンモニウムイオン、具筋環状アンモニウムイオンを表わし、Bは上記で定義した通りのカップリング成分残基を表わす。)

で表わされる新規な金属含有アゾ染料を製造する方法に関する。

上記(1)式で表わされるジスアゾ染料は3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール(グアナゾール)をナトラソ化する、一般式H-B-OH(但しBは上記で定義した通りである。)で表わされるカップリング成分とカップリングすることにより得られる新規な化合物である。H-B-OHの好適な例としては、8-アミノ-1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸ソーダ(H酸)、2-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ソーダ(I酸)、1-ナフトール-4-スルホン酸ソーダ(II酸)、2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸ソーダ(R酸)、2-ナフトール-6,8-ジスルホン酸ソーダ(Q酸)、1-ナフトール-5-スルホン酸ソーダ(L酸)、6-ベンゾイル-1-ナフトール

ないしアルカリ性溶液中で3価のコバルト塩例えば4酸コバルト、酢酸コバルトおよび酸コバルトなどによつて行なうことができるし、また3価のコバルト錯化合物、例えば脂肪族あるいは芳香族のオキソカルボン酸またはジカルボン酸のコバルト錯化合物によつても金属化することができる。

本発明において、行なわれる、各種アミンによる、前記金属化された染料の各種アンモニウム塩化は種々の方法によつて行なうことができる。例えば(1)式のジスアゾ染料をジメチルホルムアミド溶液中で4酸クロムでクロム化して得られるクロム含有染料またはアルカリ性水溶液中で4酸コバルトでコバルト化して得られるコバルト含有染料を有機溶媒例えば酢酸あるいは塩酸例えば塩酸で処理し、陽イオンを水素イオンに置換して各種アミンで処理することにより本発明の目的染料は得られる。

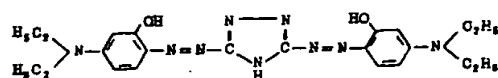
また(1)式のジスアゾ染料を水または有機溶媒中で各種アミンの存在下にサリチル酸クロムまたはサリチル酸コバルトで処理することによつても本

発明の目的とする染料をうることができる。このようにして得られる金属含有各種アンモニウム塩はいずれも新規化合物である。

本発明において使用される各種アミンの具体的な例としてはアンモニウム、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、t-ブチルアミン、n-オクタールアミン、n-ドデシルアミン、モノエタノールアミン、ジメチルアミン、ジ-n-ブチルアミンなどの脂肪族アミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどの環状脂肪族アミン、ピリジン、モルホリンなどの異環環状アミンなどをあげることができる。

本発明の方法で得られた新規な金属含有アゾ染料中、スルホン酸基、カルボン酸基などを有する染料は耐光量ロウ度のすぐれた水溶性インクとして使用できる。またビニロン、ナイロン、羊毛、獣人絹等の繊維製品の染色に使用することにより耐光ロウ度の高い橙色から黒色に染色された染着物をうるることができる。

かきませながら溶液中に過剰の亜硝酸を存在させてナトラソ化した。次いで少量の尿素を加えて亜硝酸を除去した後、N,N'-ジエチル-2,6-アミノフェノール 3.50 部を水酢酸 60 部に溶解した液を 0~2℃で上記ジアゾールのナトラソニウム塩溶液に加え、即座アンモニウム 220 部を 1 時間で加えてカプリングした。このカプリング終了液を水 2000 部の中にあけ 48 多水酸化ナトリウム水溶液 226 部を加え、析出した暗赤褐色の沈殿をろ別、70℃で乾燥することにより下記式で示されるジスアゾ染料



が得られた。

このジスアゾ染料 40.0 部をジメチルホルムアミド 400 部に溶解し、ギ酸クロム 11.1 部(クロム 2.54 部に相当する。)を加え、110℃で 5 時間かきませ反応を完結させた。反応後熱湯 3000 部に移し、放冷して染料を濾別し、この

特開昭48-89932 (3)

スルホン酸基、カルボン酸基のようなイオン化性置換基を有しないものは塩化ビニール等の合成樹脂の着色にまたビニロン、ナイロン、羊毛、獣人絹等の繊維製品の染色に使用することにより耐光ロウ度の高い橙色から黒色に染色された染着物をうるることができるが、さらに上記した各種アミンでアミン化することにより電子写真印刷用染料としても使用が可能であるが特にアセトンやアルコールのような有機溶剤に対する溶解度が向上するためボールペン用インク、印刷インクの素材として、また木材などの塗料として極めて適当である。

次に実施例を挙げて本発明の方法を説明するが、文中部および多とあるのは別に記載のない限り重量部および重量多を意味するものとする。

#### 実施例 1

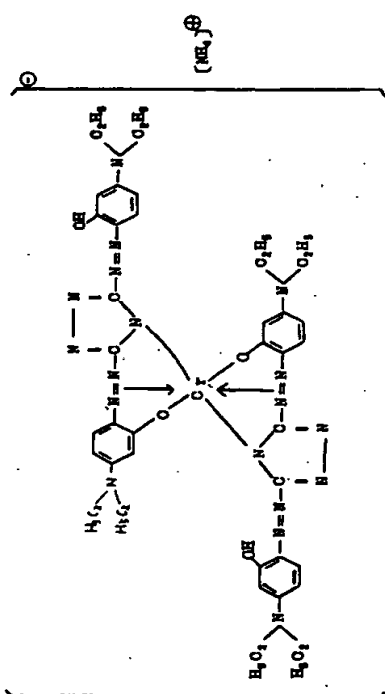
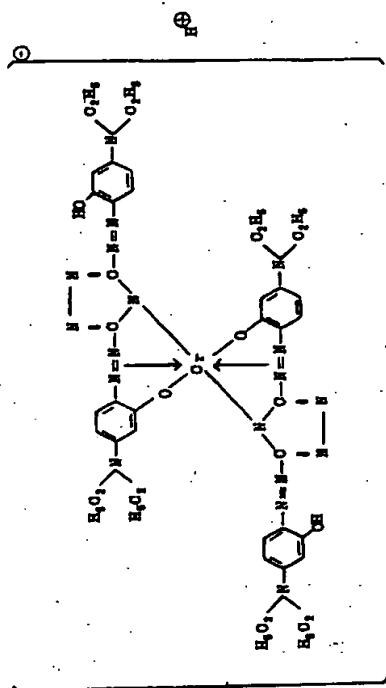
ニトロシル硫酸 298 部(ニトロシル硫酸中には亜硝酸ナトリウム 14.7 部を含有する。)をかきませながら -5~0℃でジアゾール 9.9 部を 60 多酢酸 99 部に溶解した液を滴下し、1 時間

クロム含有錯塩を水 500 部に懸濁し、水酢酸 10 部を加えて約 1 時間かきませた後染料を濾別し水 200 部で洗浄したところ下記構造式を有する新規な染料が得られた。

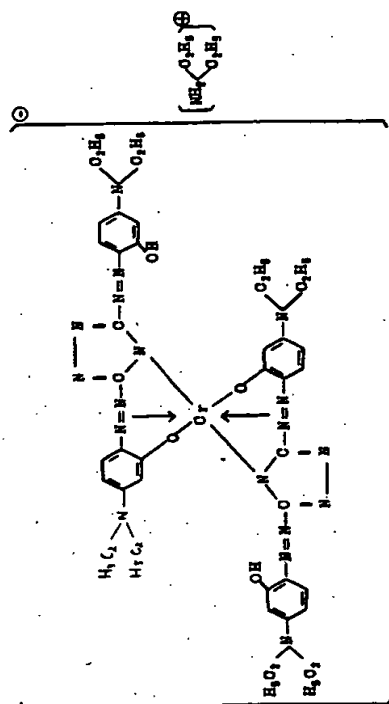
特開昭48-89932 (4)

この染料クーキを水300部に加え70℃に加  
熱しよく溶解させ、アンモニア(100多換算)  
4部を添加後同温度で2時間かき混ぜた。放冷後  
析出している染料を濾別、60℃で乾燥した。

このようにして得られた新規なクロム含有錯塩  
染料のアンモニウム塩

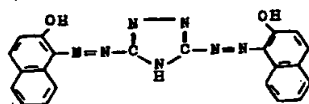


は赤味青色の粉末であり、塩化ビニル等の合成樹  
脂の着色にまたナイロン、ビュロン、羊毛、酢酸  
人絹等の繊維製品の染色に使用することにより諸  
国ロウ度のすぐれた赤味青色の染着物が得られた  
が、この染料は特にアルコールに対する溶解度が  
すぐれているため、ボールペン用インク、印刷イ  
ンクの素材としてまた木材などの塗料としても極  
めて適していた。上の例でアンモニアの代わりにジ  
エチルアミン5.7部を使用してジエチルアミン化  
したところ下記の赤味青色の染料が得られた。



実施例 3

グアナゾール 9.9 部を実施例 1 と同様にナトリウム化し、β-ナフトール 28.8 部とカップリングすることにより下記式で示されるジスアゾ染料

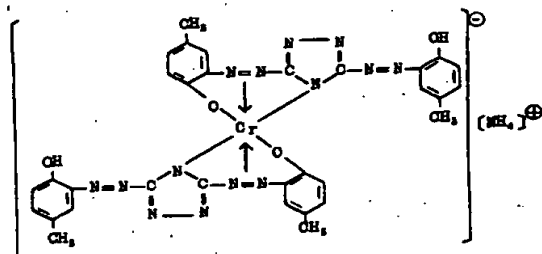


が得られた。このジスアゾ染料 40.9 部をエタノール 40.9 部に加え、40 多量性ソーダ水溶液 40 部を添加して溶解させた。次にコバルト含有量が 2.3 重量多である硫酸コバルト 19.5 重量部を添加し、100℃で 3 時間かきまぜ反応を完了させた。反応終了後熱湯 2500 部に移し、放冷して染料を濾別した。このコバルト含有錯塩染料を水 500 部に懸濁し水酢酸 15 部を加えて約 1 時間かきまぜた後、染料を濾別し水洗した。

この染料ケ-キを水 400 部に加え 70℃に加熱、よく懸濁しロ-オクタールアミン 8.4 部を加えて同温度で 3 時間かきまぜた後、放冷して染料を

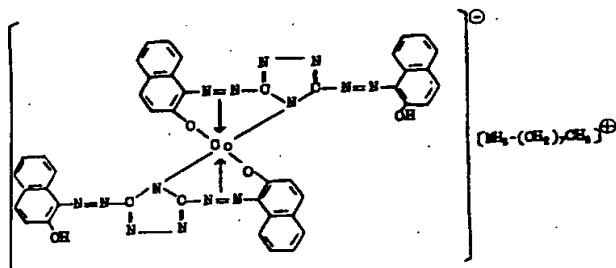
実施例 2

実施例 1 で使用したジエタノール-ロ-アミノフェノール 53.0 部の代りに p-クレゾール 21.6 部を使用し、実施例 1 と全く同様に反応させたところ下記構造式で示される無色あるいは緑色の染料が得られた。



上の例でアンモニアの代りにモノエタノールアミン 2 部を使用してエタノールアミン化したところ、上記構造式で、アンモニウムイオンの代りにエタノールアミンイオンを有する緑色の染料が得られた。

濾別、乾燥し粉砕した。このようにして得られた次の染料



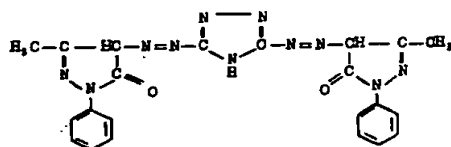
は青緑色の粉末であり、ビニロン、羊毛、酢酸人絹等の繊維製品の染色に使用することにより、鮮麗ロウ度のすぐれた青緑色の染料物が得られたが、特にエタノールに対する良好な溶解度のため、ボールペン用インク、印刷インクの原料として木材などの染料として極めて適していた。

上の例でロ-オクタールアミンの代りにトリノールアミン 3.8 部を使用してトリノールアミン化したところ、上記構造式でロ-オクタールアミンイオ

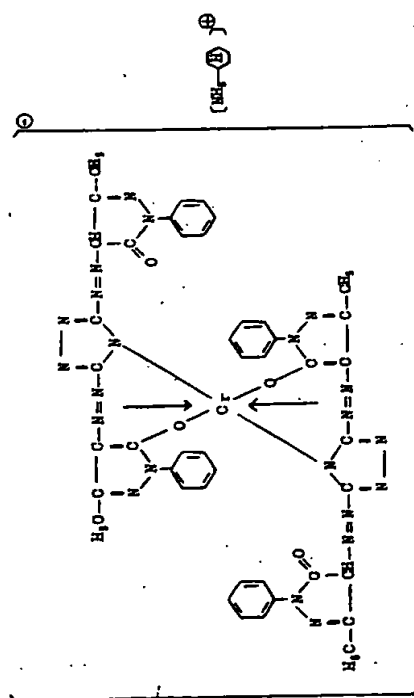
ンの代りにトリメチルアミンイオンを有する帯緑  
黒色の粉末が得られた。

#### 実施例 4

グアナゾール 9.9 部を実施例 1 と同様にテトラ  
ゾ化し、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾ  
ロン 34.8 部とカップリングすることにより、下  
記式で示されるジスアゾ染料



が得られた。このジスアゾ染料 48.9 部をジメチ  
ルホルムアミド 400 部に加え 40 多苛性ソーダ  
水溶液 60 部を滴下して溶解させた。次にクロム  
含有量が 1.9 容量多であるクロムサリチル酸アン  
モニウム 16.3 容量部を滴下し 100℃で 3 時間  
かきまぜ反応を完結させた。反応終了後熱湯 3000  
部に移し、放冷して染料を遊別した。このクロム



#### 特開昭48-89932 (6)

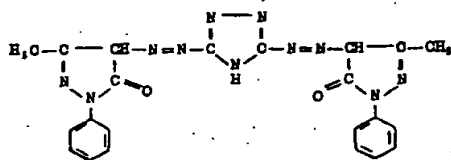
鉻塩染料を水 500 部に懸濁し 3.6 多塩酸水溶液  
をコンゴレド酸性を示すまで加えた後 1 時間か  
きまぜ次に遊別水洗した。

この染料ケ-キを水 400 部に加え 70℃に加  
熱、よく懸濁させ、シクロヘキシルアミン 5.9 部  
を加えて同温度で 3 時間かきまぜた後放冷して染  
料を遊別、乾燥した。このようにして得られた染  
料

は暗赤褐色の粉末であり、ビニロン、ナイロン、  
羊毛および酢酸人絹等の繊維製品の染色に使用す  
ることにより、鉻塩クロム色のすぐれた暗赤褐色の  
染着物が得られたがこの染料は特にアルコールに  
対する溶解度が良好なため、M-ルベン用インク、  
印刷インクの素材としてまた木材などの染料とし  
て極めて適していた。

#### 実施例 5

実施例 4 で得られた下記構造式のジスアゾ染料



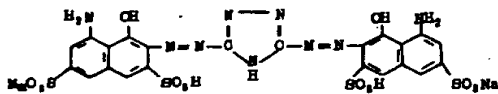
48.9 部をジメチルホルムアミド 400 部に加え、  
40 多苛性ソーダ水溶液 60 部を滴下して溶解さ  
せた。次にクロム含有量が 1.9 容量多であるクロ  
ムサリチル酸アンモニウム 16.3 容量部を滴下し、  
さらにシクロヘキシルアミン 5.9 部を加えて 100

特開昭48-89932 (7)

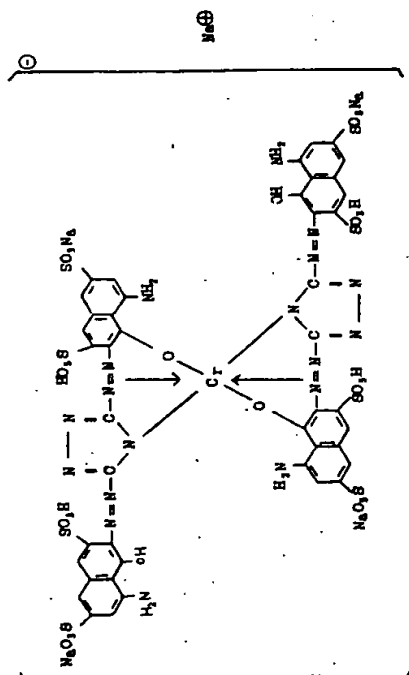
じで3時間かきまぜて反応させた後、他部3000部に移し、放冷して染料を遊離し、70℃で乾燥した。このようにして得られた染料は暗赤褐色の粉末であり、実施例4で得られたものと同一の構造式を有していた。

実施例6

ジアゾール9.9部を実施例と同様にナトラソ化した。このナトラソニウム塩溶液を85.5g-アミノ-1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸ソーダ(8酸)5.47部と苛性ソーダ2.96部を含む水5000部に徐々に注加しカップリングした。このカップリング液に食塩500部を加えて塩析し、析出した暗赤褐色の沈殿を遊離、60℃で乾燥することにより下記構造式で示されるジスアゾ染料

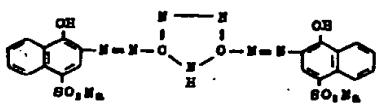
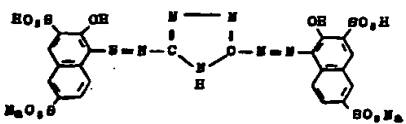
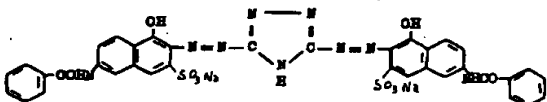


が得られた。このジスアゾ染料を水500部に溶解し、苛性ソーダ8.6部を添加した。次に酢酸クロム9.4部(クロム2.6部に相当する。)を含有する水溶液100容量部を滴下し、70℃で3時間かきまぜて反応させた。反応終了後食塩70部を加え塩析し、析出した沈殿を遊離、60℃で乾燥、粉砕すると下記構造式を有する黒色粉末の染料



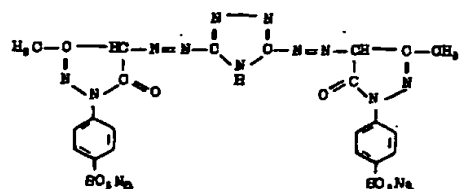
が得られた。この染料は水によく溶解し、弱酸性浴中でビニロン、ナイロン、羊毛および酢酸人絹等の繊維製品の染色に使用することにより暗黒ロウ度のすぐれた黒色の染着物が得られた。

実施例6と同様に下記構造式で示されるジスアゾ染料をクロムおよびコバルトで錯塩化し、新規な金属含有ジスアゾ染料を得た。

実施例	ジスアゾ染料の構造式	金属の種類	水溶液中の金属錯体染料の色
7		銅	帯赤黒色
8		コバルト	帯赤黒色
9		銅	黒色

## 実施例 10

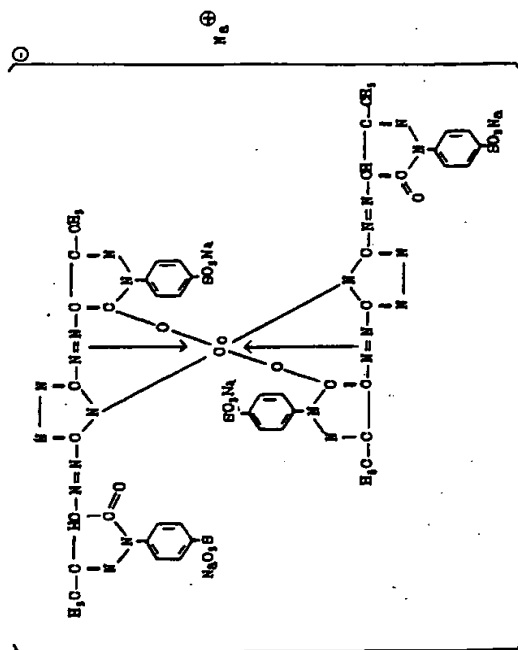
グアナゾール 9.9 部を実施例 1 と同様にナトリウム化した。このナトリウム塩溶液を 9.5 多 1 - (4'-スルホフェニル) - 5 - メチル - 5 - ビラズロン 5.5 部と苛性ソーダ 2.9 部を含んでいる水 500 部に徐々に添加しカップリングした。このカップリング後に食塩 500 部を加えて塩析し、析出した黄色の沈殿を濾別し、60℃で乾燥することにより下記式で示されるジスアゾ染料



が得られた。このジスアゾ染料 3.15 部を水 500 部に溶解し、苛性ソーダ 4.3 部を添加した。次にコバルト含有量 2.3 容量多である硫酸コバルト

9.75 容量部を滴下し、80℃で 5 時間かき混ぜ反応させた。反応終了後食塩 7.5 部を加えて塩析し、析出した沈殿を濾別し、60℃で乾燥、粉砕すると赤褐色粉末の染料





特開昭48-89932 (9)

が得られた。この染料は水によく溶解するので水溶性インクとして使用できる。またナイロン、ビニロン、羊毛および酢酸人絹等の繊維製品の染色に使用することにより耐堅ロウ度の高い赤橙色に染色された染着物が得られた。

保土谷化学工業株式会社

#### 4. 添附書類の目録

(1) 明細書

1 通

#### 5. 前記以外の発明者

住 所	東京都北区王子6丁目2番40号 保土谷化学工業株式会社中央研究所内
氏 名	前 田 繁 雄
住 所	同 所
氏 名	香 澤 文 夫